Oxydationen mit gasförmigem Fluor

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst P. Brunner

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Oxydationen mit gasförmigem Fluor

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst P. Brunner

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Februar 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*.
Dekan.

Herrn *Ernst Brunner* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 21. Februar 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Februar 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck des deutschen Textes aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII, Fasciculus Primus, Secundus und Tertius.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN
DANKBARKEIT
GEWIDMET

Reprinted from the Journal of the Chemical Society, 1928.

CCXLI.—*The Action of Fluorine upon Aqueous Solutions of Chromium and Manganese Salts.*

By Friedrich Fichter and Ernst Brunner.

Our researches on electrochemical oxidation of organic compounds have fully demonstrated the efficiency of a platinum anode as a powerful oxidising agent, and we noted especially the formation of organic peroxides and peracids, which are the intermediate products in the different forms of the Kolbe reaction. Since this effect is to be attributed to oxygen formed under a very high potential, and since there is no fundamental difference between electrochemical oxidation and ordinary chemical oxidation, we anticipated that similar results could be achieved by purely chemical means if the reagents furnished oxygen of the same high potential.

The positive end of the table of electrochemical potentials (first supplement, Deutsche Bunsen-Gesellschaft, 1915), measured in *N*-solutions of the respective salts, represents a number of such oxidising agents, several of which (*e.g.*, hydrogen peroxide, quadrivalent lead, and ozone) are frequently employed :

Lower stage of oxidation.		Higher stage of oxidation.	Potential.
$2H_2O$	$\longrightarrow$	$H_2O_2 + 2H^{\cdot}$	+ 1·8 volts
$Co^{\cdot\cdot}$	$\longrightarrow$	$Co^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 1·8 „
$Pb^{\cdot\cdot}$	$\longrightarrow$	$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	+ 1·8 „
$O_2 + H_2O$	$\longrightarrow$	$O_3 + 2H^{\cdot}$	+ 1·9 „
$2F'$	$\longrightarrow$	F_2	+ 1·9 „

The figures in the table are somewhat uncertain, and the value for fluorine is probably too low. Von Wartenberg (*Z. anorg. Chem.*, 1926, **151**, 313) has recently found that the heat of formation of 1 g.-mol. of hydrogen fluoride in aqueous solution is equal to 74·6 Cal., instead of 50·3 Cal., the generally adopted value of Berthelot and Moissan. Latimer (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2868) estimates the potential of gaseous fluorine to be as high as + 2·85 volts, direct measurements being impossible, since fluorine reacts instantaneously with water.

In spite of the well-known and powerful chemical affinity of

fluorine, its effect upon aqueous solutions of mineral salts does not appear to have been examined by Moissan, and even Ruff, who used gaseous fluorine in the preparation of the highest fluorides of the platinum metals, does not mention its use in this way.

Our assumption that fluorine, owing to its position in the potential table, would act as the most powerful oxidising agent proved to be correct, for we have prepared crystalline potassium and ammonium persulphates by its action upon the corresponding bisulphates, and perphosphates, percarbonates, and perborates in a similar way (*Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 640; 1926, **9**, 467; 1927, **10**, 549). The oxidising power of fluorine is, therefore, at least equal to that of a platinum anode. The formation of persulphates from bisulphates might be written as $2KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2HF + 42{\cdot}6$ Cal., or as $2SO_4'' + F_2 = S_2O_8'' + 2F'$. If we adopt the first equation, we should write the electrochemical formation of persulphates in a similar way: $2KHSO_4 + O = K_2S_2O_8 + H_2O$, whereas the usual explanation emphasises the ionic reaction $2SO_4'' = S_2O_8'' + 2\ominus$. The difference between the two conceptions is purely formal.

The oxidising power of fluorine, however, surpasses that of a platinum anode, for by introducing it into sulphuric acid of medium concentration we obtain sulphur tetroxide ($H_2SO_4 + F_2 = SO_4 + 2HF$), a very labile compound which exists only a few hours and decomposes with evolution of ozone. Berthelot had previously obtained this tetroxide by treating a mixture of sulphur dioxide with excess of oxygen in an ozoniser. Our method gives better yields, but the tetroxide cannot be isolated from its solution. The production of ozone in the electrolysis of concentrated sulphuric acid with platinum anodes must, apparently, be explained by the intermediate formation of the same labile sulphur tetroxide.

These reactions of fluorine upon acids or anions are capable of wide extension, for we have recently found that nitric and perchloric acids furnish extremely labile peroxides or peracids. We now describe the action of fluorine upon kations of a lower valency.

Marshall discovered that a well-cooled solution of cobaltous sulphate in sulphuric acid gives, by electrolysis, the sulphate of tervalent cobalt (J., 1891, **59**, 760), and Fichter and Wolfmann (*Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 1093) prepared the same salt by passing fluorine into a solution of cobaltous sulphate in sulphuric acid. The latter noted that in such cases the anion of the salt is of importance, for only the sulphate can be thus oxidised and the concentration of free sulphuric acid has to be kept between certain limits. Although this preparation of cobaltic sulphate requires a relatively high concentration of sulphuric acid, no mechanism other than the

orthodox ionic explanation ($2Co^{\cdot\cdot} + F_2 = 2Co^{\cdot\cdot\cdot} + 2F'$) has hitherto been suggested, but we prefer the hypothesis that the labile sulphur tetroxide, formed by interaction of fluorine and sulphuric acid, is the true oxidising agent : $2CoSO_4 + SO_4 = Co_2(SO_4)_3$.

Our experiments with chromium salts corroborate this conception. A solution of chromium alum, acidified with very dilute sulphuric acid, is not altered by the passage of fluorine for several hours, but if the concentration of free acid is as high as $1{\cdot}5N$, a regular oxidation to chromic acid sets in, and is easily recognised by the change of colour from violet to orange-yellow. Higher concentrations of sulphuric acid up to $7{\cdot}5N$ have the same effect. The oxidation is certainly indirect, for if the amount of chromic acid is determined by titration, the fresh solution, which evolves ozone, has about 1·5 times the possible oxidising power. After standing over-night or heating on a water-bath, the excess of oxidising substances is destroyed, and the solution has an oxidising value corresponding exactly to the theoretical amount of chromic acid. The oxidising substance must be sulphur tetroxide, for it is effective at 0°, whereas persulphate oxidises chromic salts only at higher temperatures.

We may conclude from these experiments that the electrochemical oxidation of chromium alum to chromic acid is also an indirect one. Since it is essential that the sulphuric acid be concentrated (Höchster Farbwerke, D.R.-P. 103,860, 1898), we suggest that this is because the acid must be strong enough to furnish sulphur tetroxide.

If a dilute solution of potassium dichromate is treated with fluorine, it becomes green and is reduced to a chromic salt, most probably the fluoride. Our crude fluorine always contains free hydrogen fluoride; the action of fluorine upon an aqueous solution furnishes hydrofluoric acid, and its concentration would be sufficient for the formation of chromic fluoride. In this case, fluorine acts as a reducing agent. This contradictory behaviour must be explained by the intermediate formation of hydrogen peroxide, thus : $2H_2O + F_2 = H_2O_2 + 2HF$. The formation of hydrogen peroxide can be detected by working with a small quantity of chromic acid and in the presence of dilute sulphuric acid; under these conditions and by proper cooling we obtain the blue perchromic acid, soluble in ether. Perchromic acid is very unstable, losing oxygen and yielding chromic salts; in this manner the reduction of dichromate can be carried out quantitatively by prolonged treatment with fluorine.

The concentrated sulphuric acid used in the oxidation of chromium alum to chromic acid fulfils two functions : first, it furnishes the sulphur tetroxide, the true oxidising agent, and, secondly, it prevents

the formation of hydrogen peroxide, and hence of perchromic acid which would lead to reduction.

Both reactions which chromium compounds undergo under the influence of gaseous fluorine must be explained by intermediate products formed by the action upon water or sulphuric acid. Consequently, in oxidations with fluorine, an excess of this gas is often detrimental, for it destroys, by secondary reactions, the substances which it formed first.

The electrochemical oxidation of manganese salts has been investigated by several authors (see a review by Sem, *Z. Elektrochem.*, 1915, **21**, 425). As the action of fluorine is in most cases a true counterpart of electrochemical oxidation, we directed our attention to the similarity as well as to the difference of the two methods.

When a suspension of manganous fluoride in water is treated with a stream of fluorine, it dissolves slowly, furnishing a red liquid, from which a saturated solution of potassium fluoride precipitates the complex potassium manganifluoride, K_2MnF_5,H_2O (discovered by Christensen, *J. pr. Chem.*, 1887, **35**, 57), a pink crystalline powder. In this case, we admit the possibility of a direct oxidation without formation of an intermediate product; but the reaction is far from being complete : the formation of hydrogen peroxide can be detected from the beginning, and, moreover, we have a complicated equilibrium between manganous and manganic fluorides, hydrofluoric acid, and hydrogen peroxide, where the temperature, concentration, and duration of the treatment with fluorine are of influence. Sometimes the pink colour diminishes even during the experiment.

The formation of manganese tetrafluoride proved to be impossible by this method.

In most cases we used platinum vessels for our experiments, but the metal appeared to have a catalytic effect in decomposing salts of high valency (compare hydrogen peroxide), especially when it had lost its smoothness. To avoid this danger, we employed graphite beakers, but even with this precaution it was impossible to obtain manganese tetrafluoride. Further, a solution of the yellow complex salt, K_2MnF_6 (Weinland and Lauenstein, *Z. anorg. Chem.*, 1899, **20**, 40), was immediately reduced to the red salt by fluorine. This inability of fluorine to oxidise manganous fluoride to manganese tetrafluoride is completely parallel to the failure to effect this reaction by anodic oxidation (Mueller and Koppe, *ibid.*, 1910, **68**, 160).

Manganous sulphate, in the presence of sulphuric acid, was more readily oxidised, undoubtedly owing to the intervention of sulphur tetroxide. The formation of manganic sulphate, the first step, is

easy to recognise, by the red colour. On continued passage of fluorine, this colour changes to a brownish-red and finally to a dark brown, and the oxidising power corresponds to a nearly complete transformation into the labile sulphate of quadrivalent manganese, $Mn(SO_4)_2$. If the concentration of the sulphuric acid is not high, hydrolysis sets in, and manganese dioxide is formed; but, although it is easy to obtain a yield exceeding 90%, the formation of manganese dioxide is not a certain proof of the primary formation of a salt of quadrivalent manganese, for it may be formed by hydrolysis of manganic sulphate, one-half of which is reduced to manganous sulphate and subsequently re-oxidised.

In order to bring the oxidation to the highest stage, permanganic acid, it is useful to have a low concentration of manganous ions and a high concentration of sulphuric acid, the latter being necessary to avoid the formation of hydrogen peroxide. In these circumstances, the characteristic colour of permanganate ions becomes visible the more quickly the smaller the concentration of manganous sulphate.

Manganic phosphate is very stable; a strong solution of manganous carbonate in an excess of phosphoric acid turns a deep amethyst-red on treatment with fluorine, but the oxidation is not complete. This is easy to understand, for the solution contains traces of hydrogen peroxide. We assume that fluorine acts first upon the phosphoric acid, forming monoperphosphoric acid, which readily oxidises manganous sulphate in acid solution to manganic phosphate. Schmidlin and Massini, who first prepared monoperphosphoric acid, considered the amethyst colour to be due to permanganic acid (*Ber.*, 1910, **43**, 1166), but spectrographic examination shows at once that the dark lines are lacking.

All the experiments with manganese salts and fluorine correspond exactly with the results of electrochemical oxidations. In all cases fluorine has proved to be at least as powerful an oxidising agent as a platinum anode, and our observations throw a new light on the mechanism of such oxidations, which are by no means simple. They depend largely on the anions, and also on intermediate products formed by primary oxidation of the acids, which are ignored in the theory of augmentation of positive charges (see p. 1864).

Experimental.

For the sake of brevity, we give for each reaction only one out of the great number of experiments carried out. (Fuller details will be published in E. Brunner's thesis.)

A. *Chrome Alum and Fluorine.*—(1) 0·9734 G. of chrome alum, 50 c.c. of water, and 2 c.c. of concentrated sulphuric acid were placed in a platinum crucible, cooled with ice, and treated with a current

of fluorine during 75 minutes. The solution became orange and evolved ozone. After addition of potassium iodide and starch solution, 84·17 c.c. of 0·1*N*-thiosulphate solution were needed; this corresponds to 0·2808 g. of CrO_3, whereas the possible maximum is only 0·1949 g.

(2) 1·1365 G. of the alum and the above amounts of water and acid were treated as before. After standing over-night and being heated on the water-bath, the solution was mixed with potassium iodide and titrated with 0·1*N*-thiosulphate solution (Found: 0·2281 g. CrO_3. Calc.: 0·2276 g.).

B. *Potassium Dichromate and Fluorine.*—(1) *Formation of perchromic acid.* One drop of 0·5*N*-potassium dichromate, 40 c.c. of water, and 5 c.c. of 2*N*-sulphuric acid were placed in a platinum crucible, carefully cooled with ice and salt, and a few bubbles of fluorine introduced. By shaking with ether, previously freed from organic peroxides, the dark blue colour of perchromic acid was extracted.

(2) *Reduction to chromic fluoride.* 0·5216 G. of dichromate was dissolved in 50 c.c. of water, and, after cooling in ice, treated during 3 hours with fluorine. The green solution was partly evaporated in a platinum dish on the water-bath and then precipitated by ammonia; it furnished 0·2664 g. of chromium oxide (Calc.: 0·2695 g. Yield 98·9%).

C. *Manganous Fluoride and Fluorine.*—(1) Manganese fluoride was suspended in water, by a stirrer, in a platinum crucible, and treated with fluorine until nearly all was dissolved: the unattacked fluoride was removed by filtration through a hardened filter in a paraffined funnel, and the clear solution mixed with a saturated solution of potassium fluoride, whereupon a pale red crystalline powder separated, which was washed with very dilute hydrofluoric acid and dried at room temperature (Found: Mn, by conversion into Mn_3O_4, 22·37; active F, 7·67. Calc. for K_2MnF_5,H_2O: Mn, 22·32; active F, 7·72%).

(2) 0·6384 G. of manganous fluoride, suspended in water, cooled in ice, and treated during 1½ hours with fluorine, dissolved and became red. After addition of potassium iodide and hydrochloric acid, it required 48·02 c.c. of 0·1*N*-thiosulphate solution, *i.e.*, yield = 69·9%.

D. *Manganous Sulphate and Fluorine.*—(1) *Formation of manganese dioxide.* 10 C.c. of a 1·11*N*-solution of manganous sulphate, with 0·3039 g. of $Mn^{\cdot\cdot}$, were treated exactly as in C(2); the solution remained colourless, but manganese dioxide was precipitated. Both the solution and the precipitate were distilled with hydrochloric acid, and the evolved chlorine was passed into a

solution of potassium iodide. The liberated iodine consumed 101·2 c.c. of 0·1*N*-thiosulphate solution. If the manganous salt had been transformed completely into dioxide, 110·6 c.c. would have been needed; the yield was therefore 91·5%.

(2) *Formation of the sulphate of quadrivalent manganese.* A mixture of 2 c.c. of a 1·11*N*-solution of manganous sulphate, with 0·0608 g. of $Mn^{\cdot\cdot}$, and 4·0820 g. of concentrated sulphuric acid (95·64%) was cooled in ice and treated with fluorine during 5 hours; it became red, then browner, and finally dark brown. Concentrated hydrochloric acid and potassium iodide were added and the iodine was titrated [Found: 19·2 c.c. Calc.: 22·1 c.c. Hence yield of $Mn(SO_4)_2 = 86·9\%$]. This result is probably too high, for the solution may have contained sulphur tetroxide in addition to quadrivalent manganese.

(3) *Formation of permanganic acid.* Three drops of a 1·11*N*-solution of manganous sulphate, 10 c.c. of water, and 3·3902 g. of concentrated sulphuric acid (95·64%) were treated with fluorine. After 15 minutes, the violet colour of permanganic acid appeared and became more and more distinct; the spectroscope revealed clearly the five absorption bands. With two drops of the manganous sulphate solution the violet colour appears after a few minutes; with four drops a treatment of one hour is needed, but the colour becomes very rich.

THE UNIVERSITY, BASLE. [*Received, May 31st,* 1928.]

PRINTED IN GREAT BRITAIN BY RICHARD CLAY & SONS, LIMITED, BUNGAY, SUFFOLK.

Oxydationen mit Fluor XI[1]).
Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Thallium, Mangan, Kupfer und Blei.

In der VI. Mitteilung über Oxydationen mit Fluor wurde (mit *Herbert Wolfmann*) die Oxydation von Kobalt(II)sulfat zu Kobalt(III)-sulfat mit Hilfe von gasförmigem Fluor beschrieben; wir machten dabei aufmerksam auf den grossen Einfluss der Anionen bei der Aufladung von Kationen aus der niedrigeren in die höhere Valenzstufe. In einer kürzlich ausser der Reihe veröffentlichten Mitteilung[2]) haben wir an Oxydationsversuchen mit Chrom(III)salzen und Mangan(II)salzen zeigen können, dass auch dort die Sulfate in Gegenwart überschüssiger, nicht zu verdünnter Schwefelsäure sich weitaus am leichtesten zu Verbindungen der höheren Valenzstufen wie Chromtrioxyd, Mangan(III)salz, Mangan(IV)salz und Permangansäure oxydieren lassen, und haben daraus den Schluss gezogen, dass das in der VIII. Mitteilung genauer charakterisierte vergängliche Oxydationsmittel aus Schwefelsäure, das der Formel SO_4 oder S_2O_8 entspricht, in diesen Fällen der Träger der Oxydationswirkung sei. Die hier folgenden Versuche mit Thallium(I)-sulfat bringen einen weiteren Beitrag zur Stütze dieser Auffassung.

1. Oxydation von Thallium(I)sulfatlösungen mit gasförmigem Fluor.

Die Aufladung von Thallo-ionen zu Thalli-ionen erfordert in Normallösungen ein Potential von + 1,24 Volt[3]) und bedarf demnach keines besonders wirksamen Oxydationsmittels; sie lässt sich bekanntlich durch gasförmiges Chlor leicht vollziehen und verläuft auch an der Platinanode glatt. Wenn wir diese Oxydation mit Fluor bewerkstelligten, so geschah das nicht in der Absicht, einen Beweis für die besondere Oxydationskraft des Fluors zu erbringen, sondern wir suchten etwas Näheres zu erfahren über den Weg der Oxydation und den Einfluss der Anionen.

Leitet man Fluorgas durch ein Platinröhrchen in eine wässrige, neutrale, in einem Platintiegel befindliche Lösung von Thallium(I)-sulfat, die durch einen mechanisch angetriebenen Platinspatel durchgerührt wird, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von wasser-

[1]) I, Helv. **6**, 640 (1923); II, III, IV, V, VI, Helv. **9**, 467, 521, 602, 692, 1093 (1926); VII, VIII, IX, X, Helv. **10**, 549, 553, 559, 566 (1927).

[2]) *Friedrich Fichter* und *Ernst Brunner*, Soc. **1928**, 1862.

[3]) *Fr. Auerbach*, Elektromotorische Kräfte, 1915.

haltigem Thallium(III)oxyd. Diese Reaktion lässt sich so auffassen, dass das Fluorgas unter Umwandlung in Fluorion dem Thallo-ion positive Ladungen zuführt und es in Thalli-ion verwandelt

$$2\,Tl^{\cdot} + SO_4'' + 2\,F_2 = 2\,Tl^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' + 4\,F',$$

wonach infolge des Mangels an überschüssiger starker Säure Hydrolyse eintritt. Bei der Oxydation mit Chlorgas ist die Gefahr der Hydrolyse wegen des stärkeren Säurecharakters der Salzsäure im Vergleich mit Flussäure viel geringer.

Doch gelingt es nicht, unter den geschilderten Versuchsbedingungen mit Hilfe von Fluor eine restlose Oxydation zu erzielen. Zur Bestimmung der Oxydationsausbeute wurde die Lösung mit Kaliumhydroxyd völlig ausgefällt, nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad im Glasfiltertiegel abfiltriert, mit siedendem Wasser gewaschen und im elektrischen Trockenschrank bei 220° getrocknet.

0,5751 g Tl_2SO_4 wurden in 50 cm³ Wasser gelöst (Normalität 0,0456) und während 2½ Stunden mit Fluor[1]) behandelt; sie ergaben 0,1384 g Tl_2O_3, was einer Ausbeute von bloss 26,6% entspricht.

Durch eine besondere Untersuchung wurde der Nachweis erbracht, dass der in der beschriebenen Weise gefällte und getrocknete Niederschlag von Thallium(III)oxyd tatsächlich der richtigen Formel entspricht und nicht etwa ein Gemisch basischer Salze oder dergleichen ist.

Abgewogene Mengen des Oxyds wurden in 4 cm³ 2-n. Schwefelsäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd gelöst, die Lösung auf ca. 100 cm³ verdünnt und unter Zusatz von 8 cm³ Aceton bei 55° an einer mattierten Platinschalenanode nach *M. E. Heiberg*[2]) bei einer Spannung von 2 Volt abgeschieden.

0,2073 g Subst. gaben 0,2076 g Tl_2O_3
0,2121 g Subst. gaben 0,2103 g Tl_2O_3
Tl_2O_3 Gef. 100,14; 99,5%

Die mangelhafte Ausbeute bei der Behandlung einer neutralen Thallium(I)sulfatlösung mit Fluor erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig Wasserstoffperoxyd entsteht, das den Oxydationseffekt zum grossen Teil wieder vernichtet; das Wasserstoffperoxyd kann mit Titan(IV)sulfat oder mit Chromsäure und Äther in der fluorierten Lösung leicht nachgewiesen werden. Die Reduktion von Thallium(III)-oxyd durch Wasserstoffperoxyd ist seit *Schönbein* bekannt. Wir haben hier bei der Behandlung von Thallium(I)sulfat mit Fluor ähnliche Verhältnisse, wie sie bei der Reduktion einer Dichromatlösung mit Fluor beobachtet wurden; ebenso trat uns das Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation von Mangan(II)fluorid zu Mangan(III)fluorid hindernd in den Weg[3]).

[1]) Der Fluorerzeuger liefert ziemlich regelmässig einen Fluorstrom, der in drei Minuten 20—30 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ entspricht, oder also in der Stunde 0,76 -1,14 g F_2, in 2½ Stunden 1,9- 2,85 g F_2. Die zur Umwandlung von 1 Grammäq. $Tl^{\cdot}$ (= 204,4 g Tl oder 252,44 g Tl_2SO_4) in $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ nötigen 2 Grammäq. Fluor = 38 g F_2 verlangen für die verwendeten 0,5751 g Tl_2SO_4 die Entwicklung von nur 0,086 g F_2.

[2]) Z. anorg. Ch. **35**, 347 (1903). [3]) Soc. **1928**, 1864, 1865.

In Schwefelsäure von nicht allzu geringer Konzentration bleibt nun, wie wir das früher ausführlich untersucht haben[1]), bei der Behandlung mit Fluor die Bildung von Wasserstoffperoxyd aus. Wir durften somit annehmen, dass bei Gegenwart von freier Schwefelsäure die Oxydation des Thallium(I)sulfats glatter verlaufe, umsomehr, als dann auch die Hydrolyse vermindert wird.

In der Tat gelang es auf diesem Wege, die Oxydation in Lösung fast völlig zu Ende zu führen, wie Tabelle 1 beweist; die Bestimmungen wurden wie im obigen Versuch durchgeführt.

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4
Tl_2SO_4 g	0,6008	0,5398	0,6438	0,5172
H_2O cm³	50	50	50	50
Normalität	0,0476	0,0428	0,051	0,041
Konz. H_2SO_4 cm³	2	2	2	2
Dauer der Fluorbehandlung	120 Min.	150 Min.	180 Min.	225 Min.
Gef. Tl_2O_3 g	0,4947	0,4827	0,5768	0,4512
Ausbeute in Proz.	91,0	98,83	99,02	96,42

Die Abweichung der Ausbeute von 100% auch bei lange fortgesetzter Fluorierung kommt wohl von der Unbeständigkeit des Thallium(III)-sulfats, das freiwillig in Thallium(I,III)sulfat übergeht. In der Tat lässt sich nach der Fällung des Thallium(III)hydroxyds stets im Filtrat etwas Thallium(I)salz durch Kaliumjodid nachweisen.

2. Darstellung von krystallisiertem Thallium(III)sulfat mit Hilfe von Fluor.

Da das Vorhandensein eines Thallium(I)persulfats oder eines Thallium(III)persulfats bei der angewandten Analysenmethode nicht sicher hätte erkannt werden können, so haben wir das entstandene Oxydationsprodukt in krystallisierter Form abgeschieden und analysiert.

Etwa 3 g Thallium(I)sulfat wurden in 50 cm³ 3-n. Schwefelsäure so gut wie möglich gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Eis dem Fluorstrom ausgesetzt. In dem Masse, als die Oxydation fortschreitet, löst sich der nur aufgeschlemmte Anteil des Thallium(I)sulfats völlig auf. Nach Beendigung der Fluorbehandlung wurde vorsichtig auf dem Wasserbad eingeengt (bei höherer Temperatur tritt Selbstreduktion des Thallium(III)sulfats ein) und die nach dem Erkalten abgeschiedenen weissen Blättchen abgesaugt, mit etwas konz. Schwefelsäure (um Hydrolyse zu vermeiden) gewaschen und durch Abpressen auf dem Tonteller so gut wie möglich getrocknet.

[1]) In der IV. und VIII. Mitt.

Die erhaltenen Krystalle, 2,9792 g, wurden in Wasser unter Zugabe von Salpetersäure zur Verhinderung der Hydrolyse gelöst und auf 250 cm^3 aufgefüllt; je 100 cm^3 wurden analysiert, indem zunächst mit Kalilauge Thallium(III)hydroxyd gefällt, und im Filtrat, nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure zur Vertreibung der Salpetersäure, mit Bariumchlorid die Sulfatanionen bestimmt wurden.

1,1917 g Subst. gaben 0,5778; 0,5790 g Tl_2O_3 und 1,2316; 1,2186 g $BaSO_4$

$TlH(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$	Ber. Tl 43,53		SO_4'' 40,92%	
	Gef. „ 43,39;	43,48	„ 42,60;	42,07%

Abgesehen von dem zu hohen, durch die ungenügende Entfernung der Waschsäure veranlassten Sulfatgehalt beweist die Analyse, dass das von *R. J. Meyer* und *E. Goldschmidt*[1]) beschriebene saure Thallium(III)sulfat, die sog. Thallischwefelsäure, vorliegt, dass somit die Oxydation mit Fluor das normaler Weise zu erwartende Thallium(III)salz ergeben hat.

3. Oxydation von Thallium(I)nitratlösungen mit Fluor.

Wenn bei der Oxydation nur die Thallium(I)kationen und das Fluor im Spiele wären, so müsste sich eine neutrale oder eine salpetersaure Lösung von Thallium(I)nitrat gleich verhalten wie eine neutrale oder eine schwefelsaure Lösung von Thallium(I)sulfat. Das ist aber nur bis zu einem gewissen Grad der Fall, indem zwei Übelstände auftreten. Erstens stört die Hydrolyse des Thallium(III)nitrats, die sich auch durch Zusatz von freier Salpetersäure nicht verhindern lässt. Dass neben dem Thallium(III)nitrat auch Thallium(III)fluorid auftreten kann, dürfte in dieser Richtung nichts verbessern, denn das Fluorid ist selbst der Hydrolyse stark unterworfen; wir haben allerdings das von *J. Gewecke*[2]) beschriebene Thallium(III)oxyfluorid TlOF nicht angetroffen.

Viel schlimmer wirkt der zweite Übelstand, das Auftreten von Wasserstoffperoxyd, dessen Bildung durch die Nitratlösung und auch durch die freie Salpetersäure nicht verhindert wird, und das durch seine Reduktionswirkung bei lange fortgesetzten Versuchen den Oxydationseffekt mehr und mehr vernichtet. (Vgl. Vers. 9 der Tab. 2.)

Die Oxydationsversuche wurden folgendermassen durchgeführt: eine abgewogene Menge von Thallium(I)nitrat wird in Wasser gelöst und, unter äusserer Kühlung mit Eis und unter Rühren, mit Fluor im Platintiegel oxydiert. Am Schluss wird die Fällung des Thallium(III)hydroxyds mit Hilfe von Kaliumhydroxyd vervollständigt und die erhaltenen Niederschläge in der oben beschriebenen Art abfiltriert, getrocknet und gewogen.

---

[1]) B. **36**, 239 (1903).
[2]) A. **366**, 226 (1909).

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	5	6	7	8	9
$TlNO_3$ g	2,0105	1,7459	0,4192	0,6094	0,6391
H_2O cm³	50	50	50	50	50
Normalität	0,151	0,131	0,0315	0,0458	0,048
Konz. HNO_3 cm³	—	2	—	—	—
Dauer der Fluorbehandlung	90 Min.	90 Min.	120 Min.	150 Min.	240 Min.
Gef. Tl_2O_3 g	1,1386	0,9104	0,3448	0,4387	0,3060
Ausbeute in Proz.	66,06	60,88	95,95	83,99	55,86

4. Theoretisches über die Oxydation der Thalliumsalze mit Fluor.

Wir stellten im 1. Abschnitt eine Gleichung über die Umwandlung von Thallo-ion in Thalli-ion mit Fluor auf, die den Vorgang als Ionenumladung wiedergibt. Die im Verlauf des Versuchs bei nicht sauren Lösungen oder bei Verwendung von Thallium(I)nitrat eintretenden Verwicklungen durch die Hydrolyse des Thallium(III)salzes und durch die nebenher verlaufende Bildung von Wasserstoffperoxyd infolge der Einwirkung von Fluor auf Wasser oder auf Salpetersäure und die Reduktionswirkung des Wasserstoffperoxyds auf das entstandene Thallium(III)salz sind von dieser Grundreaktion der Oxydation unabhängig; sie treten nachträglich dazu, ohne mit dem Wesen des eigentlichen Oxydationsvorgangs verknüpft zu sein.

Wir neigen aber zu der Ansicht, dass der Oxydationsvorgang bei den Sulfaten in schwefelsaurer Lösung besser durch Gleichungen wiedergegeben wird, bei denen das Schwefeltetroxyd SO_4 oder S_2O_8 als Oxydationsmittel auftritt:

$$H_2SO_4 + F_2 = SO_4 + 2\,HF$$
$$Tl_2SO_4 + 2\,SO_4 = Tl_2(SO_4)_3$$

Auf diese Weise erklärt sich der besonders glatte Verlauf der Versuche bei den Sulfaten am durchsichtigsten, während bei blosser Ionenumladung die Anionen ganz gleichgültig sein müssten. Die kürzlich beschriebenen Oxydationen von Mangan(II)salzen lassen sich ganz analog formulieren:

Bildung von Mangan(III)sulfat: $2\,MnSO_4 + SO_4 = Mn_2(SO_4)_3$
Bildung von Mangan(IV)sulfat: $MnSO_4 + SO_4 = Mn(SO_4)_2$
Bildung von Übermangansäure: $2\,MnSO_4 + 5\,SO_4 + 8\,H_2O = 2\,HMnO_4 + 7\,H_2SO_4$

ebenso die Bildung von Chromtrioxyd:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\,SO_4 + 6\,H_2O = 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4$$

Die Erkenntnis der besonderen Rolle der Schwefelsäure und der Sulfate auferlegt uns die Aufgabe, andere Säuren zu suchen, die von Fluor nicht angegriffen werden, und die keine labilen, als Sauerstoffüberträger wirkenden Peroxyde oder Persäuren geben; erst mit solchen wäre eine einfache Umladung der Ionen denkbar. Flussäure und die

Fluoride des Kobalts und des Mangans genügen diesen Bedingungen; der Oxydationserfolg ist aber bei ihnen durch das leidige Wasserstoffperoxyd gehemmt. Von wichtigen Sauerstoffsäuren (ausser der Schwefelsäure) werden wir ein Beispiel im nächsten Abschnitt besprechen; weitere Mitteilungen werden folgen.

5. Oxydation von Mangan(II)phosphatlösung mit Fluor.

In der kurzen letzten Mitteilung[1]) wurde die Tatsache angeführt, dass Mangan(II)phosphat durch Fluor bei Gegenwart von Phosphorsäure zu Mangan(III)phosphat oxydiert wird, doch wurden keine experimentellen Einzelheiten gebracht. Das soll hier nachgeholt werden.

In reine starke Orthophosphorsäurelösung wurde Mangancarbonat eingetragen so lange es sich glatt lösen wollte.

Je 1 cm³ dieser Lösung gab, nach Abscheidung der H_3PO_4 als Ammoniumphosphormolybdat, 0,2448, 0,2410, 0,2492 g $Mg_2P_2O_7$, im Mittel entspr. 0,2091 g PO_4''', und 0,0622, 0,0625 g Mn_3O_4, im Mittel entspr. 0,0448 g $Mn^{··}$.

Die Lösung ist somit 2,2-molar in Bezug auf PO_4''' und 0,816-molar in Bezug auf $Mn^{··}$; sie enthält 2,69 Mol PO_4''' auf 1 $Mn^{··}$, und demnach einen grösseren Säureüberschuss als selbst ein saures Orthophosphat wie $Mn(H_2PO_4)_2$. Der Säureüberschuss ist notwendig, um das Phosphat in Lösung zu erhalten, sonst fällt Dimangan(II)orthophosphat $MnHPO_4$ aus.

10 cm³ dieser Lösung wurden im Platintiegel unter äusserer Kühlung mit Eis fluoriert, wobei sie sich tief amethystrot färbt. Beim Stehen wird sie braun und undurchsichtig, und über Nacht erfolgt die Ausscheidung eines Niederschlags von wasserhaltigem Mangandioxyd. Der Oxydationsgrad wurde durch Destillieren von Niederschlag samt Lösung mit Salzsäure in Kaliumjodidlösung und Titration mit Thiosulfat bestimmt.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	33	34	35	36	37
Dauer der Fluorbehandlung	75 Min.	150 Min.	120 Min.	180 Min.	120 Min.
0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	41,29	47,33	53,97	38,86	46,29
Ausbeute an $Mn^{···}$ in % .	50,6	58,0	65,6	47,6	56,7

Auch in diesem Fall trägt die Bildung von Wasserstoffperoxyd die Schuld, dass das Ergebnis der Oxydation durch Fluor bei längerer Versuchsdauer teilweise wieder zunichte gemacht wird, so dass im besten Versuch nur zwei Drittel des möglichen Mangan(III)phosphats entstanden waren.

Wir stellten eine Gegenprobe an, indem wir aus manganiger Säure und konz. Phosphorsäure eine in der Hitze fast rein blaue, in der Kälte amethystrote Mangan(III)phosphatlösung bereiteten, die beim Einleiten von Fluor in einer bis anderthalb Stunden völlig entfärbt wurde.

[1]) Soc. **1928**, 1862.

Trotz des quantitativ unbefriedigenden Ergebnisses der Fluorierung erscheint uns das Verhalten der phosphorsauren Lösung des Mangan(II)phosphats besonders bedeutsam in Beziehung auf die Frage, welche Rolle dem Anion bei derartigen Reaktionen zukommt. Denn wir wissen, dass Fluor mit Phosphorsäure Phosphormonopersäure bildet (vgl. IX. Mitt.) und dass die Oxydation von Mangan(II)salzen zum amethystroten Mangan(III)phosphat eine besonders typische Reaktion dieser Säure vorstellt; ebenso wissen wir, dass Phosphormonopersäure durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd liefert. Es liegt also hier ein Oxydationsbeispiel vor, bei dem klar die Rolle des Anions oder der dem Anion entsprechenden Säure als Sauerstoffüberträger und als Erzeuger des zerstörend wirkenden Wasserstoffperoxyds zu Tage tritt.

6. Einwirkung von Fluor auf Kupfersalze und auf Bleisalze.

a) Es sind zwei sauerstoffreichere Kupferoxyde bekannt, das schwarze Kupferperoxyd $CuO_2 \cdot H_2O$, das *L. Moser*[1]) durch Behandlung einer Kupfer(II))hydroxydsuspension mit konz. Wasserstoffperoxyd gewann, und das gelbe, in alkalischer Lösung mit Chlor oder durch anodische Oxydation erhaltene Oxyd, dessen Formel *Erich Müller*[2]) zu Cu_2O_3 bestimmt hat. Wir durften erwarten, dieses gelbe Oxyd, in welchem das Kupfer dreiwertig auftritt, mit Fluor darstellen zu können, während allerdings das echte Peroxyd kaum auf diese Weise zu gewinnen wäre.

Indess, alle Versuche, mit Fluor z. B. eine blaue Lösung von Kupfer-(II)hydroxyd in starker Natronlauge (14-n.) zu dem gelben Oxyd zu oxydieren, schlugen fehl; es trat nur eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. Auch die Verwendung des Kunstgriffs von *Kužma*[3]) und *M. Vrtiš*[4]), die Oxydation bei Gegenwart von Tellursäure vorzunehmen, führte nicht zum Ziel. Wurde eine fertige, nach *Vrtiš* hergestellte rote Lösung auch nur einen Augenblick dem Fluorstrom ausgesetzt, so entfärbte sie sich, sei es, dass das entstehende Wasserstoffperoxyd schon in Spuren die Reduktion des Kupfer(III)oxyds veranlasste, sei es, dass die an der Eintrittsstelle des Fluors unvermeidliche saure Reaktion diese Wirkung ausübte.

b) Aus einem ganz anderen Grund wollte es nicht gelingen, Blei(II)-salze mit Fluor in neutraler oder saurer Lösung zu oxydieren, nämlich wegen des Ausfallens von Blei(II)fluorid, das in reinem Wasser schwer löslich (nach *F. Kohlrausch*[5]) 641 mg im Liter bei 18°) und nach *F. Fischer* und *K. Thiele*[6]) in Flussäure unlöslich ist. Der Fluorgasstrom, der mit dem Wasser sofort Flussäure bildet und zudem noch fertige Flusssäure aus dem Fluorerzeuger mitbringt, gibt darum in Bleinitratlösung

[1]) Z. anorg. Ch. **54**, 121 (1907).

[2]) *Erich Müller* und *F. Spitzer*, Z. El. Ch. **13**, 35 (1907); *Erich Müller*, Z. anorg. Ch. **54**, 417 (1907).

[3]) Rospr. č. ak. Ař. [2] **14**, 11.

[4]) R. **44**, 425 (1925).

[5]) Z. physikal. Ch. **64**, 168 (1908).

[6]) Z. anorg. Ch. **67**, 312 (1910).

einfach einen dicken Niederschlag von weissem Blei(II)fluorid, das sich nicht mehr verändert; es färbt sich weder gelb (Blei(IV)fluorid) noch braun (Bleidioxyd). Ebensowenig liess sich eine Aufschlemmung von Blei(II)fluorid in 60-proz. Flussäure mit Fluor zur Plumbifluorwasserstoffsäure oxydieren. Aus einer Lösung des leicht löslichen Bleisalzes der Borfluorwasserstoffsäure wurde durch Fluorgas ebenfalls nur weisses Blei(II)fluorid gefällt. Selbst eine Lösung von Blei(II)sulfat in Schwefelsäuremonohydrat gab mit Fluor langsam einen Blei(II)fluoridniederschlag, aber keine Anzeichen von Oxydation[1]). Nur wenn man alkalische Plumbitlösungen mit Fluor behandelt, bekommt man augenblicklich braunes Bleidioxyd. Doch gelingt diese Oxydation ja auch mit Chlorgas, so dass hier die besondere Leistungsfähigkeit des Fluors als Oxydationsmittel nicht zur Geltung kommt.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Dezember 1928.

[1]) Es entspricht darum nicht ganz den Tatsachen, wenn *Wilder D. Bancroft* in seinem interessanten Aufsatz „Twenty-five years of theoretical Electrochemistry", Trans. Am. Electrochem. Soc. **51**, 39 (1927) sagt: „Still more unexpected is the behaviour of fluorine, which gives .... lead peroxide with acidified lead nitrate". Nach freundlicher brieflicher Mitteilung hat Prof. *Bancroft* in alkalischer Lösung Bleidioxyd erhalten, genau wie wir, aber nicht in saurer.

Oxydationen mit Fluor XII.
Einwirkung von Fluor auf Salpetersäure, Perchlorsäure und verwandte Verbindungen

In unseren beiden letzten Mitteilungen[1]) haben wir gezeigt, dass die Oxydation von Salzlösungen mit Kationen von einer niedrigen zu einer höhern Valenzstufe durch Fluor vielleicht bei den Fluoriden als einfache Ionenumladung aufgefasst werden kann, während bei den Sulfaten, wo diese Oxydation gerade besonders glatt verläuft, offenbar ein Peroxyd der Schwefelsäure, vermutlich das durch die Einwirkung von Fluor entstehende Schwefeltetroxyd, SO_4 oder S_2O_8, die Oxydation vermittelt. Es ergab sich daraus die Forderung, andere Sauerstoffsäuren zu suchen, die mit Fluor nicht reagieren und damit keine Peroxyde oder Persäuren geben, um eine richtige Ionenumladung zu verwirklichen. Da selbstverständlich nur oxydationsbeständige Säuren in Frage kommen, so wählten wir zunächst Salpetersäure und Perchlorsäure.

1. Fluor und Natriumnitrit.

F. Raschig[2]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass aus einer Mischung verdünnter Lösungen von Wasserstoffperoxyd, Natriumnitrit und Kaliumbromid durch Schwefelsäure augenblicklich Brom freigemacht wird. Da weder verdünntes Wasserstoffperoxyd noch verdünnte salpetrige Säure allein im Stande sind, Bromwasserstoff rasch in Brom zu verwandeln, so muss durch die Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf salpetrige Säure ein neuer Stoff von grossem Oxydationsvermögen entstanden sein. *Raschig* nahm an, dass es sich um die Salpeter-persäure („Übersalpetersäure") der Formel HNO_4 handle.

J. d'Ans und *W. Friedrich*[3]) stellten die Salpeter-persäure aus Stickstoffpentoxyd und wasserfreiem Wasserstoffperoxyd dar nach

$$N_2O_5 + H_2O_2 = HNO_3 + HNO_4$$

und beobachteten, dass sie, abgesehen von ihrer sonstigen Unbeständigkeit, in wässriger Lösung leicht hydrolysiert wird zu Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd. Sie erörtern auch die Möglichkeit eines weiteren, der Perschwefelsäure entsprechenden Salpetersäureperoxyds.

I. Trifonow[4]) hat dann die sauerstoffreicheren Verbindungen aus Salpetersäure einem näheren Studium unterzogen und eine Analysenmethode zur Bestimmung der Salpeter-persäure angegeben. Er vermutet, dass primär eine „Dipersäure" $N_2O_6 \cdot nH_2O$

[1]) Soc. **1928**, 1862 und XI. Mitt., Helv. **12**, 214 (1929).

[2]) B. **40**, 4586 (1907).

[3]) Z. anorg. Ch. **73**, 244 (1911); vergl. dazu *J. Schmidlin* und *P. Massini*, B. **43**, 1170 (1910), denen der Versuch nicht gelang.

[4]) Z. anorg. Ch. **124**, 123 (1922).

entstehe, die wohl am richtigsten als Di-nitryl-peroxyd $O_2N \cdot O \cdot O \cdot NO_2$ zu bezeichnen ist, und die dann in zwei Stufen hydrolysiert[1]) wird, zuerst zu Salpeter-persäure und schliesslich zu Wasserstoffperoxyd:

$$\begin{array}{cc} O_2N \cdot O & H \\ | & + | \\ O_2N \cdot O & OH \end{array} = \begin{array}{c} O_2N \cdot OH \\ O_2N \cdot O \cdot OH \end{array}$$

$$O_2N \cdot O \cdot OH + H_2O = O_2N \cdot OH + H_2O_2$$

Alle diese Körper sind aber sehr kurzlebig und verschwinden bald unter Sauerstoffverlust.

Wir begannen unsere Versuche in Anlehnung an *Raschig* mit der Einwirkung von Fluor auf Natriumnitrit.

Lässt man Fluorgas in eine 10-proz. Natriumnitrit-Lösung eintreten, so spielt sich eine äusserst lebhafte Oxydation mit fahlgelber Feuererscheinung an der Mündung des Platinröhrchens und unter Entwicklung roter Dämpfe ab. Erst durch Anwendung verdünnter Lösungen und durch Herabsetzen der Temperatur lässt sich die Reaktion mässigen, und mit einer 2-proz. eisgekühlten Natriumnitritlösung bekommt man nach dem Fluorieren die typischen Reaktionen der Salpeter-persäure, augenblickliches Freimachen von Brom aus angesäuertem Kaliumbromid und dunkelbraune Fällung beim Zusatz eines Tropfens Anilin. Bei längerer Einwirkung von Fluor nehmen diese Reaktionen ab, die Salpeter-persäure verschwindet wieder.

Gegen diese Versuche mit Nitrit sind zwei Bedenken geltend zu machen. Fluor liefert mit Wasser Wasserstoffperoxyd, es ist also denkbar, dass die Salpeter-persäure nur sekundär aus dem Wasserstoffperoxyd und dem Nitrit entstanden war.

Andrerseits setzt die aus dem Fluor sich bildende oder mit ihm eingeschleppte Flussäure salpetrige Säure in Freiheit, was infolge ihres Zerfalls unübersichtliche Verhältnisse schafft.

2. Fluor und wässrige Salpetersäure.

Die Oxydationskraft des Fluors muss aber völlig genügen, um das Di-nitryl-peroxyd unmittelbar aus Salpetersäure selbst zu erzeugen, nach

$$2\,HNO_3 + F_2 = O_2N \cdot O \cdot O \cdot NO_2 + 2\,HF.$$

Eine abgemessene Menge titrierter Salpetersäure befand sich in einem Platintiegel, der von aussen mit Eis gekühlt war; das Rühren wurde durch den Gasstrom bewerkstelligt. Trotz guter Kühlung lässt sich die Temperaturerhöhung besonders an der Mündung des Platinröhrchens, wo das Fluor austritt, nicht vermeiden, sodass ein grosser Teil des Di-nitryl-peroxyds gerade wieder zerstört wird.

[1]) Die grosse Leichtigkeit, mit der das Di-nitryl-peroxyd zur Persäure aufgespalten wird, ist durchaus verständlich auf Grund der Regel von *J. Boeseken* und *H. Gelissen*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925), wonach die Hydrolysierbarkeit der Peroxyde mit der Hydrolysierbarkeit der entsprechenden Säureanhydride Hand in Hand geht.

Die Bildung der sauerstoffreicheren Produkte gibt sich, wie das auch von den früheren Bearbeitern angegeben wurde, durch einen eigentümlichen stechenden Geruch zu erkennen, der vielleicht von der Salpeter-persäure herrührt.

Die Bestimmung der Ausbeute wurde nach *I. Trifonow* durchgeführt, indem die oxydierte Salpetersäure zu einer Mischung aus 20 cm^3 n. Kaliumbromidlösung und 10 cm^3 2-n. Schwefelsäure zugesetzt wurde unter Verdünnen mit soviel Wasser (einschliesslich des zum Auswaschen des Tiegels verwendeten), dass das Volumen des Ganzen 120 cm^3 betrug. Unter diesen Umständen machen nur die Peroxyde der Salpetersäure Brom frei, Salpetersäure und allfällig vorhandenes Wasserstoffperoxyd reagieren auch bei längerer Versuchsdauer nicht. Nun wird durch einen Luftstrom das freie Brom aus der Waschflasche in eine Zehnkugelröhre mit 10-proz. Kaliumjodidlösung übergeführt, bis der Inhalt der Waschflasche völlig entfärbt ist, und hierauf die braune Lösung aus der Zehnkugelröhre mit Natriumthiosulfat titriert.

In Tabelle 1 steht in der zweiten Kolonne die Stärke des Fluorstromes, gemessen in cm^3 0,1-n. Natriumthiosulfat, die für die in drei Minuten ausgeschiedene Jodmenge verbraucht wurden. Nur mit verdünnter Salpetersäure ist eine nennenswerte Ausbeute an Di-nitryl-peroxyd oder Salpeter-persäure zu erzielen, wir lassen deshalb die Versuchsserien mit 7,01-n., 3,05-n. und 1,99-n. Salpetersäure[1]) gänzlich weg. Es kamen jeweils 10 cm^3 Salpetersäure in Anwendung.

Tabelle 1.

Vers. No.	Stärke des Fluorstroms, cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ in 3 Min.	Stärke der HNO_3	Dauer der Fluorierung in Min.	N_2O_6 oder HNO_4 cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
29	14,4	1,3-n.	30	2,52
30	13,5	„	30	1,75
31	23,4	„	30	9,54
32	21,7	„	30	3,87
33	22,2	„	60	9,9
34	13,5	„	20	8,91
35	14,4	„	90	7,65
36	13,5	„	135	12,6
37	19,8	„	180	3,6
38	18,9	„	30	13,1
39	17,3	„	90	18,95
41	13,5	0,8-n	30	1,44
43	18,9	„	30	12,85

Es handelt sich also um eine recht launenhafte Reaktion; zu den Tücken und Unregelmässigkeiten des Fluorerzeugers kommen die Willkürlichkeiten im Verlauf der Oxydation der Salpetersäure, und vor allem die Unbeständigkeit des Di-nitryl-peroxyds und der Salpeter-

[1]) Sie sind in der handschriftlichen Diss. *Ernst Brunner*, Basel 1929, zusammengestellt.

persäure, die schon bei niedriger Temperatur nach kurzer, kaum nach Stunden zu bemessender Zeit unter Sauerstoffabgabe wieder zerfallen, z. B. nach

$$2\,HNO_4 = 2\,HNO_3 + O_2$$

Darum sind längere Versuche meist schlecht, siehe Nr. 37.

Trifonow hat nun vielfach so gearbeitet, dass er den zu oxydierenden Stoff zu der Mischung von Natriumnitrit und Wasserstoffperoxyd brachte und erst dann ansäuerte. Wir können die Wirksamkeit dieser Massregel durch eigene Beobachtungen bestätigen.

Ein Ansatz aus 10 cm³ 3-proz. Natriumnitrit, 10 cm³ verd. Wasserstoffperoxyd und 20 cm³ 2-n. Schwefelsäure ergibt bei sofortigem Zusatz von 10 cm³ n. Kaliumbromid eine Brom-Ausscheidung entsprechend 5,48 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Setzt man das Kaliumbromid erst 2½ Stunden nach dem Zusammenmischen der Reagentien zu, so bekommt man überhaupt kein Brom. Wird die Mischung der Reagentien unter Kühlung mit Eis 2½ Stunden lang aufbewahrt, so verbraucht die danach freiwerdende Brommenge noch 2,7 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat. Wird aber die Reihenfolge der Reagentien geändert, indem die Schwefelsäure zuletzt, erst nach dem Kaliumbromid, dazu gegossen wird, so schiesst der Verbrauch an 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung auf 27,5 cm³ herauf.

Begreiflicherweise ist es leider untunlich, die mit Fluor erzeugte Menge von Di-nitryl-peroxyd dadurch zu vergrössern, dass eine Mischung von Kaliumnitrat und Kaliumbromid mit Fluor behandelt wird.

Wir haben zum Schluss noch einige Titrationen ausgeführt, um auch das durch Hydrolyse entstandene Wasserstoffperoxyd zu bestimmen. Einer fünfeinhalb Stunden lang mit Fluor behandelten n.-Salpetersäure wurden drei Proben entnommen und in drei Arten titriert: I. Die dem Di-nitryl-peroxyd resp. der Salpeter-persäure entsprechende Oxydationskraft nach der Einwirkung auf Kaliumbromid; II. das Wasserstoffperoxyd mit Kaliumpermanganat; III. die Gesamtoxydationskraft jodometrisch. Die Zahlen der Tabelle bedeuten cm³ 0,1-n. Lösungen; die Übereinstimmung von Kolonne III mit der Summe von I und II erscheint genügend.

Tabelle 2.

Vers. No.	I	II	I + II	III
52	0,18	0,176	0,356	0,36
53	0,45	0,134	0,584	0,54
54	0,81	0,132	0,942	0,90

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass Fluor aus Salpetersäure Di-nitryl-peroxyd erzeugt, das durch Wasser in zwei Stufen zu Salpeter-persäure und schliesslich zu Wasserstoffperoxyd hydrolysiert wird. Wenn bei der Oxydation von Nitraten mit Fluor das Kation einerseits durch die intermediäre Bildung von Di-nitryl-peroxyd leicht aus einer niederen auf eine höhere Valenzstufe oxydiert werden kann,

so ist andrerseits das letzte Hydrolysenprodukt, das Wasserstoffperoxyd, ein unerfreulicher, den Oxydationseffekt in vielen Fällen wieder vernichtender Begleiter. Die Oxydation von Thallium(I)nitrat durch Fluor leidet, namentlich beim Zusatz freier Salpetersäure, sehr unter diesem Übelstand, wie in der XI. Mitteilung auseinandergesetzt worden ist.

3. Fluor und Kaliumchloratlösung.

Angesichts des weitgehenden Parallelismus zwischen den Oxydationen mit Fluor und den Oxydationen an einer Platinanode haben wir, vor Inangriffnahme der Versuche mit Perchlorsäure, geprüft, ob die Oxydation von Kaliumchlorat zu Kaliumperchlorat mit Fluor möglich ist.

Während man nun bei der anodischen Oxydation[1]) in schwach saurer Lösung arbeitet, war dies bei der Verwendung von Fluor untunlich, denn die Lösung wird durch die Flussäure in steigendem Masse sauer, und es treten erhebliche Störungen durch den Zerfall der Chlorsäure auf. Wir mussten uns also dazu entschliessen, in alkalischer Lösung zu oxydieren, und haben aus einem gleich zu erörternden Grunde das Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial gewählt.

0,3693 g Kaliumchlorat und 10 g Kaliumhydroxyd werden zusammen in 50 cm³ warmen Wassers gelöst, auf 0° abgekühlt und unter tüchtigem Rühren drei Stunden lang mit Fluor oxydiert, während der Platintiegel mit Eis gekühlt wird. Es entweicht viel Sauerstoff; die vorhandenen Kryställchen von Kaliumchlorat verschwinden und machen einem viel feiner pulvrigen Niederschlag von Kaliumperchlorat Platz. Dann wurde eingedampft und nach einstündigem Stehen bei 0° der Niederschlag von Kaliumperchlorat und Kaliumchlorat in einem Glasfiltertiegel abgesaugt; das Volumen des Filtrats betrug 21 cm³. Das noch unreine Kaliumperchlorat wurde nun durch Eindampfen mit Salzsäure von Kaliumchlorat resp. Chlorsäure befreit, von etwas Kieselsäure abfiltriert, auf 200 cm³ aufgefüllt und nach dem Abkühlen mit Eis durch einen Überschuss von Nitronacetat gefällt[2]). Bei dieser Fällung würde nun ein irgend erheblicher Gehalt an Chloriden ausserordentlich stören; denn schon bei einer Konzentration von nur 0,5-n. Kaliumchlorid entsteht mit Nitronacetat eine dicke Gallerte[3]), in welche die Nitronperchloratnädelchen eingebettet sind, und die sich wohl beim Erwärmen verflüssigt, jedoch beim Abkühlen immer wieder auftritt; bei der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit des Nitronperchlorats muss man aber in eiskalter Lösung arbeiten. In dieser Schwierigkeit erwies sich nun das Kaliumchlorat als Ausgangsmaterial günstig, denn die Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats erlaubt eine erste schon ziemlich gründliche Trennung von den anderen Salzen; es muss nicht mehr viel Chlorat durch die Salzsäure zerstört werden, und es entsteht nur wenig Chlorid, sodass die Störung bei der Nitronfällung wenigstens in dem angewandten Volumen von 200 cm³ ausbleibt.

---

[1]) Vergl. die klare Darlegung in *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl. (1922), S. 870 ff.

[2]) Über Bestimmung von Perchlorat-ion mit Nitronacetat vgl. *Fr. Fichter* und *Max Schmid*, Z. anorg. Ch. **98**, 141 (1916); *Fr. Fichter* und *Ernst Jenny*, Helv. **6**, 226 (1923); *O. Loebich*, Z. anal. Ch. **68**, 34 (1926); *Fr. Fichter*, ebendaselbst, 298.

[3]) Weder *M. Busch*, B. **38**, 861 (1905), noch *A. Gutbier*, Z. angew. Ch. **18**, 494 (1905), noch *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analyt. Chemie, II. Bd., XI. Aufl., S. 382 (1923) machen auf diesen Fehler aufmerksam.

Der Nitronperchlorat-niederschlag wurde bei 0° im Glasfiltertiegel abgesaugt, mit kaltgesättigter Nitronperchloratlösung ausgewaschen und schliesslich bei 105° getrocknet. Wir erhielten 0,2625 g $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HClO_4$, entsprechend 0,0881 g $KClO_4$, oder also eine Stoffausbeute von 21,1% aus dem angewandten Kaliumchlorat. Korrigiert man das gefundene Gewicht in dem Sinne, dass man erstens dazu zählt die Menge von Kaliumperchlorat, die in den zuerst abfiltrierten 21 cm³ noch steckte, und zweitens die Menge von Nitronperchlorat, welche bei dem Fällungsvolumen von 200 cm³ in Lösung blieb, so erhöht sich die Kaliumperchloratausbeute auf ca. 0,1050 g $KClO_4$, was einer Stoffausbeute von 25% gleichkommt. Ein zweiter Versuch verlief ähnlich.

Wenn auch diese Ausbeute nicht als gut bezeichnet werden darf — weitere Versuche müssten zeigen, ob durch Veränderung von Konzentration, Temperatur, Dauer der Fluorierung usw. eine bessere Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors zu erzielen ist, die sich bei der oben beschriebenen Anordnung zum grossen Teil in nutzloser Sauerstoffentwicklung verzehrte — so scheint uns die neue Methode der Oxydation von Chlorat zu Perchlorat doch in theoretischer Beziehung bedeutsam.

Man kann den Versuch mit Fluor in Gegenwart überschüssiger Kalilauge kaum so deuten, wie dies *W. Oechsli*[1]) für die elektrochemische Perchlorat-Darstellung getan hat, wonach die entladenen Chloratanionen eine Disproportionierung erleiden und die chlorige Säure dann wieder zu Chlorsäure oxydiert wird:

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\,\text{Farad} = HClO_4 + HClO_2 + O$$
$$HClO_2 + O = HClO_3$$

Vorausgesetzt, dass es sich bei der Perchloratdarstellung mit Fluor nicht um eine einfache Zufuhr von Sauerstoff handelt, so könnte viel eher die aus ganz anderen Beobachtungen abgeleitete Hypothese von *N. V. S. Knibbs*[2]) in Betracht kommen, wonach aus der Chlorsäure oder aus den Chloraten an der Anode in erster Linie das unbeständige Chlorsäure-peroxyd, Cl_2O_6, Chlorhexoxyd, entsteht. Eine derartige Reaktion kann natürlich auch mit Fluor verlaufen, nach

$$2\,HClO_3 + F_2 = Cl_2O_6 + 2\,HF.$$

Das explosive Chlorhexoxyd haben *M. Bodenstein, P. Harteck* und *E. Padelt*[3]) durch photochemische Zerlegung von Chlordioxyd oder durch Oxydation von Chlor mit Ozon am Licht in Substanz gefasst; es wird durch Wasser augenblicklich zu Chlorsäure und Perchlorsäure hydrolysiert:

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

Die *Knibbs*'sche Hypothese erlaubt, die Oxydation von Chlorat zu Perchlorat nach den verschiedenen Methoden unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen, und bringt sie ausserdem

[1]) Z. El. Ch. **9**, 807 (1903); siehe auch *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, II. Aufl., S. 870 (1922).

[2]) Faraday **16**, 424 (1921).

[3]) Z. anorg. Ch. **147**, 233 (1925).

in Parallele mit dem Verhalten der Schwefelsäure an der Anode oder gegen Fluor, und mit dem Verhalten der Essigsäure an der Anode und gegen Fluor.

4. Fluor und Perchlorsäure.

Angesichts der so häufig beobachteten Ähnlichkeit im Verhalten der Perchlorsäure zu dem der Schwefelsäure hofften wir, durch die Einwirkung von Fluor auf Perchlorsäure das Peroxyd Cl_2O_8 zu erhalten, das *M. Gomberg*[1]) durch die Reaktion zwischen Jod und einer ätherischen Lösung von Silberperchlorat dargestellt hat, allerdings ohne den Körper selbst isolieren zu können. Die Ähnlichkeit zwischen Schwefelsäure und Perchlorsäure bei energischer Oxydation geht auch aus dem Umstand hervor, dass beide an der Platinanode reichlich Ozon entwickeln. Diese Tatsache haben *Franz Fischer* und *Karl Massenez*[2]) beobachtet, aber bei der Perchlorsäure nicht weiter verfolgt, weil sie zur elektrolytischen Ozondarstellung aus Furcht vor korrodierenden Einflüssen die chlorfreie Schwefelsäure vorzogen. Ein Handversuch mit 2,3-n. Perchlorsäure und einer Platindrahtanode liess auch uns die starke Ozonentwicklung bestätigen.

Nun ist das *Gomberg*'sche Perchlorsäure-peroxyd Cl_2O_8 sehr empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort Perchlorsäure zurückbildet, indem die zunächst entstehende Perchlor-persäure $HClO_5$ offenbar leicht Sauerstoff verliert. Es ist verständlich, dass ein Peroxyd Cl_2O_8, angesichts der Neigung des Chlorheptoxyds, Wasser aufzunehmen, sich als leicht hydratisierbar erweist, nach der schon weiter oben beim Di-nitrylperoxyd angeführten Regel von *Boeseken* und *Gelissen*.

Bei der Einwirkung von Fluor auf wässrige Perchlorsäure-Lösungen kann darum das Peroxyd Cl_2O_8 höchstens ganz vorübergehend entstehen, wir durften dafür mit dem Auftreten der Perchlor-persäure $HClO_5$ rechnen.

Eine mit Fluor behandelte Perchlorsäure-Lösung zeigt nun qualitativ folgendes Verhalten:

1. sie besitzt einen stechenden Geruch wie viele Persäuren;

2. sie macht nicht nur aus Kaliumjodid Jod frei, sondern auch aus Kaliumbromid Brom; die letztere Reaktion zeigt mit Fluor behandeltes Wasser nicht;

3. sie enthält Wasserstoffperoxyd, das mit Chromsäure und Äther oder mit schwefelsaurer Titan(IV)sulfatlösung nachgewiesen werden kann, aber sie entwickelt kein Ozon.

Da reines Wasser beim Behandeln mit Fluorgas Wasserstoffperoxyd bildet, so erhebt sich die Schwierigkeit, zu beurteilen, ob das mit

[1]) Am. Soc. **45**, 398 (1923); er hält auch die Formel ClO_4 und die Auffassung als freies Radikal für möglich.

[2]) Z. anorg. Ch. **52**, 244 (1907).

Perchlorsäure-lösung erhaltene Wasserstoffperoxyd durch Reaktion mit dem Lösungswasser, oder durch Reaktion mit der Perchlorsäure, oder durch beide zugleich entstanden ist. Eine grosse Zahl[1]) von Vergleichsmessungen mit Perchlorsäure-Lösungen von verschiedener Konzentration wurde in folgender Art durchgeführt:

Je 50 cm³ Wasser oder Perchlorsäure-Lösung wurden im Platintiegel, der von aussen mit Eis gekühlt war, unter lebhafter Bewegung mit einem Platinrührer fluoriert, und nach gemessenen Zeiten je 2 cm³ herausgenommen und mit Kaliumpermanganat titriert. In der Tabelle 3 sind die auf 50 cm³ Gesamtlösung und auf cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung umgerechneten Werte angeführt. Beim Wasser tritt am Schluss des Versuchs Ozon auf[2]), bei den Perchlorsäure-Lösungen nicht.

Tabelle 3.

Dauer in Minuten	15	30	45	60	90	120	150
Vers. No. 2 H_2O	41,5	48,6	33,8	24,4	—	9,4	3,8
„ „ 6 $HClO_4$ 3,6-n.	17,3	18,0	20,3	20,3	24,0	25,5	21,0
„ „ 7 „ „	18,0	18,0	18,9	19,9	21,0	24,0	22,5
„ „ 9 „ 1,44-n.	24,0	24,8	26,3	30,6	32,3	32,3	31,5
„ „ 11 „ 0,716-n.	34,5	—	—	—	—	—	-
„ „ 13 „ 0,356-n.	44,3	69,0	80,3	79,5	-	48,4	—
„ „ 16 „ 0,175-n.	3,0	21,8	—	62,3	51,8	31,5	0,8
„ „ 17 „ „	4,5	54,0	—	61,5	39,7	20,3	6,8
„ „ 18 „ 7,13-n.	0,0	0,0	—	0,0			

Beim reinen Wasser wird in 30 Minuten[3]) ein Maximum der Wasserstoffperoxydbildung erreicht, bei den Perchlorsäure-Lösungen erscheint der maximale Wert später und fällt langsamer ab; bei den verdünnten Lösungen ist das Maximum an sich höher als bei reinem Wasser, bei den konzentrierteren bis 3,6-n. ist es niedriger, aber es hält sich lange auf derselben Höhe. Die 7,13-n. Perchlorsäure scheint nicht zu reagieren.

Diesen Beobachtungen wird vielleicht folgende Deutung gerecht. Fluor gibt mit Perchlorsäure in erster Linie vorübergehend das Peroxyd Cl_2O_8:

$$2\,HClO_4 + F_2 = Cl_2O_8 + 2\,HF$$

das durch Wasser augenblicklich hydrolysiert wird unter Bildung von Perchlorsäure und Perchlor-persäure

$$Cl_2O_8 + H_2O = HClO_4 + O_3Cl \cdot O \cdot OH$$

Dieser letzteren Verbindung ist der stechende Geruch und die Reaktion mit Kaliumbromid zuzuschreiben; aber sie ist sehr unbeständig, ähnlich

[1]) Vgl. handschriftl. Diss. *E. Brunner*, Basel 1929.

[2]) Über gegenseitige Reaktion von Ozon und Wasserstoffperoxyd vgl. *F. Fischer* und *M. Wolf*, B. **44**, 2961 (1911); *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*, M. **34**, 665, 693 (1913); **38**, 295 (1917).

[3]) Bei *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen* nach 20 Min., Helv. **10**, 553 (1927).

der Salpeter-persäure, und zerfällt namentlich bei höherer Konzentration so rasch in Sauerstoff und Perchlorsäure, dass sich von ihr nichts mehr finden lässt. Andrerseits ist sie leicht hydrolysierbar zu Perchlorsäure und Wasserstoffperoxyd

$$O_3Cl \cdot O \cdot O \cdot H + H_2O = HClO_4 + H_2O_2,$$

das deshalb aus Lösungen mittlerer Konzentration, aber auch noch aus recht verdünnten Perchlorsäure-Lösungen erhalten wird, und zwar im letzteren Fall reichlicher als aus reinem Wasser.

Was nun endlich das in der Einleitung aufgestellte Problem betrifft, so erweist sich nach unseren Beobachtungen auch die Perchlorsäure als ungeeignet, um die reine Ionenumladung beim Behandeln eines Perchlorats mit Fluorgas zu prüfen, weil in ihren Lösungen Wasserstoffperoxyd, und zwar noch reichlicher als bei der Salpetersäure, gebildet wird.

Oxydationen mit Fluor XIII[1]).
Einwirkung von Fluor auf alkalische Acetatlösungen

In der V. Mitteilung[2]) ist mit *Karl Humpert* gezeigt worden, dass sich Kaliumacetatlösungen gegen Fluor ganz ähnlich verhalten, wie wenn man sie elektrochemisch an einer Platinanode nach *Kolbe* oxydiert; es entsteht zunächst Di-acetyl-peroxyd, das durch die an der Eintrittsstelle auftretende Erwärmung unter Bildung von Kohlendioxyd und Äthan zerfällt, und zwar unter Umständen explosionsartig. Wir stellten uns nun die Aufgabe, auch die Reaktion von *Hofer* und *Moest*, die Bildung von Methylalkohol aus einer carbonathaltigen Acetatlösung, mit Fluor zu verwirklichen. Der Weg der elektrochemischen Alkoholbildung ist in verschiedenen Abhandlungen[3]) bereits erörtert worden: zunächst wird, wie bei der *Kolbe*'schen Synthese, durch den anodischen Sauerstoff oder durch das Fluor die Fettsäure an der Carboxylgruppe oxydiert, Gl. (1), worauf in alkalischer Lösung das Peroxyd einer Zerlegung in die Persäure und die Carbonsäure (bezw. das Salz der Carbonsäure) anheimfällt, Gl. (2); die Persäure aber spaltet durch Wärmewirkung Kohlendioxyd ab und liefert den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol, Gl. (3):

$$\begin{matrix} R\cdot COOH \\ R\cdot COOH \end{matrix} + O\,(F_2) = \begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + H_2O\,(2\ HF) \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} R\cdot COO \\ | \\ R\cdot COO \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} R\cdot COOH \\ R\cdot COOOH \end{matrix} \qquad (2)$$

$$R\cdot COOOH = R\cdot OH + CO_2 \qquad (3)$$

Wir waren uns wohl bewusst, dass beim Versuch einer Nachahmung dieser Reaktionenfolge die gewaltige Oxydationskraft des Fluors auch die erwarteten Endprodukte nicht verschont, und dass vor allem darauf zu achten ist, den Methylalkohol nicht mit unverbrauchtem Fluor zusammentreffen zu lassen. Dass die Konservierung von dem Methylalkohol nahestehenden Stoffen bei der Oxydation mit Fluor immerhin möglich ist, wird durch das Auftreten von Methylacetat bei den Versuchen von *Humpert* bewiesen.

[1]) XII. Mitt., vgl. Helv. **12**, 305 (1929).
[2]) Helv. **9**, 694 (1926).
[3]) Chem. Weekblad **23**, 309 (1926); Helv. **1**, 146ff. (1918); **10**, 869ff. (1927).

Experimentelles.

Als Apparat diente ein cylindrisches Kupfergefäss von 45 mm Durchmesser und 110 mm innerer Höhe mit hart angelötetem seitlichen Gasentbindungsrohr, dessen durch sechs Schrauben angedrückter und durch einen Bleiring gedichteter Deckel das kupferne, bis fast zum Boden reichende Fluoreinleitungsrohr, ferner ein etwas engeres, kurz unterhalb des Deckels mündendes Rohr zum Einleiten von Kohlendioxyd, und in der Mitte einen kupfernen Rührerhalter mit gut eingepasster Kupferwelle trug; die Welle ist oben mit einer Schnurscheibe, unten mit einer Vorrichtung zum Einspannen des spatelförmigen Platinrührers versehen.

In das Gefäss kommt eine Mischung von Kaliumacetat- und Kaliumcarbonatlösung, deren Gesamtvolumen 80 cm^3 beträgt und das Gefäss zu zwei Dritteln anfüllt. Während des Einleitens von Fluor wird stark gerührt, was die Gefahr von Explosionen ausschliesst; die Fluorblasen werden dabei so fein verteilt, dass sie sich fast vollständig mit der Lösung umsetzen und nur wenig Fluor unverbraucht entweicht. Oberhalb der Lösung treffen die Gase mit einem Kohlendioxydstrom zusammen, der sie verdünnt und rasch aus dem Gefäss entführt. Das Reaktionsgefäss wird während des ganzen Versuchs in einer Eis-Kochsalz-Mischung gründlich gekühlt.

Nach beendeter Fluorierung unterwirft man die immer noch alkalische, meist durch Kupferverbindungen blau gefärbte Lösung der Destillation; das Destillat enthält Methylalkohol und daneben Formaldehyd. Säuert man die zurückbleibende Lösung an und erhitzt von neuem, so lässt sich etwas Ameisensäure austreiben.

Um den Methylalkohol nachzuweisen und annähernd quantitativ zu bestimmen, verwandelten wir ihn nach *Staudinger*[1]) in den p-Nitrobenzoesäure-ester, der aus niedrig (Sdp. max. 46°) siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde und bei 90,5° schmolz. Die geringe Ausbeute erlaubte uns nicht, das Präparat so oft umzukrystallisieren, bis der richtige Schmelzpunkt erreicht war[2]).

0,1105 g Subst. gaben 0,2144 g CO_2 und 0,0407 g H_2O
9,813 mg Subst. gaben 0,732 cm^3 N_2 (21°, 746 mm)
6,625 mg Subst. gaben 0,472 cm^3 N_2 (22°, 742 mm)

$C_8H_7O_4N$	Ber. C 53,02	H 3,90	N 7,73%
	Gef. „ 52,91	„ 4,12	„ 8,34; 7,83%

Tabelle 1 gibt die Ausbeuten von 4 gut verlaufenen Versuchen, wobei die fluorierte Lösung aus 32 cm^3 gesättigter Kaliumacetatlösung,

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	8	9	10	11
Stärke des Fluorstroms	24,3 cm^3	28,0 cm^3	18,7 cm^3	26,2 cm^3
Dauer	2½ Stdn.	1 Std.	2½ Stdn.	2 Stdn.
Reaktion am Schluss.	alkal.	alkal.	alkal.	alkal.
Formaldehydnachweis	+	+	+	+
p-Nitro-benzoesäure-methylester	0,0356 g	0,0059 g	0,0110 g	0,0174 g

48 cm^3 Wasser und 24 g Kaliumcarbonat bestand; von letzterem Salz muss man einen gehörigen Überschuss anwenden, um die alkalische

[1]) Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, *J. Springer* 1923, S. 32.
[2]) *Beilstein* und *Wilbrand*, A. **128**, 263 (1863), Smp. 96°.

Reaktion bis zum Schluss des Versuchs aufrecht zu erhalten. Die Zeile nach der Versuchsnummer gibt die Stärke des Fluorstroms, gemessen in cm^3 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung, die zur Reduktion des in einem Vorversuch in 3 Minuten aus Kaliumjodid freigemachten Jods verbraucht werden.

Das stete Auftreten von Formaldehyd und die schwankenden Ausbeuten an Methylalkohol zeigen, dass die Weiteroxydation des Methylalkohols sofort einsetzt und schwer aufgehalten werden kann.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der über 50-proz. Kaliumhydroxyd aufgefangenen Gase.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	12	14	15	16
Stärke des Fluorstroms	24,1 cm^3	26,2 cm^3	27,6 cm^3	26,3 cm^3
Analysiertes Gasvolumen	65,4 cm^3	77,2 cm^3	98,8 cm^3	99,8 cm^3
CO_2	0,2	0,8	7,2	0,2
C_2H_4	0,4	4,8	6,6	1,8
O_2	30,2	29,2	42,8	49,0
CO	5,8	0,2	5,6	4,2
Gasrest (CF_4, C_2H_6, N_2)	28,8	42,4	36,6	44,6

Äthylen wurde nachgewiesen durch stundenlanges Schütteln immer neuer Gasmengen in derselben, mit Kaliumbromid und Brom beschickten Pipette, bis Tröpfchen von Äthylenbromid sichtbar wurden, die sich nach der Isolierung durch den Geruch und den Sdp. 133° zu erkennen gaben.

Das Kohlenoxyd entsteht offenbar durch Weiteroxydation von Formaldehyd.

Das Kohlenstofftetrafluorid stammt zum grossen Teil aus dem Fluorapparat, wo es durch Angriff der Graphitanode entsteht; ausserdem bildet es sich durch Einwirkung von Fluor auf die Kohlenwasserstoffe. Es scheidet beim Überleiten über geschmolzenes Natrium Kohlenstoff ab.

Das Äthan (etwa $^1/_{10}$ des Gasrestes) explodierte erst nach Zumischen von Sauerstoff und Knallgas, gab aber dann genau das für C_2H_6 berechnete Verhältnis von Kontraktion zu Kohlendioxyd = 1,25. Es entsteht infolge der lokalen sauren Reaktion an der Eintrittsstelle des Fluors, indem dort die *Kolbe*'sche Synthese einsetzt.

Mit dem Nachweis von Methylalkohol ist der Parallelismus der Oxydationswirkung der Platinanode und des Fluorgases an einem neuen Beispiel nachgewiesen. Das Äthylen fügt sich in diesen Rahmen gut ein, insofern es auch bei der Elektrolyse der Acetate als Nebenprodukt auftritt. Die Essig-persäure gibt statt Methylalkohol und Kohlendioxyd teilweise Methylen, Wasser und Kohlendioxyd, und das Methylen polymerisiert sich zu Äthylen. Doch ist, wie schon betont, die Oxydationswirkung des Fluors zu rücksichtslos, und zerstört wieder, was sie erzeugt, so dass die Ausbeuten niedrig bleiben.

Dieser Übelstand macht sich bei den Homologen der Essigsäure noch stärker geltend. Versuche[1]) mit Propionat und Kaliumcarbonat ergaben Äthylalkohol (nachgewiesen durch die Jodoformprobe und als p-Nitrobenzoat, Smp. 55° statt 57°), Äthylen (nachgewiesen in der Brompipette) und Acetaldehyd (nachgewiesen durch die Reduktion der blauen alkalischen Kupfer(II)hydroxydlösung beim Abdestillieren zu Kupfer(I)oxyd). Beim Fluorieren von Kaliumcapronat und Kaliumcarbonat gelang der Nachweis von Amylalkohol und Penten wegen der kleinen Ausbeute nicht überzeugend.

[1]) deren Einzelheiten aus der handschriftl. Diss. *E. Brunner*, Basel 1929, zu ersehen sind.

VITA.

Ich, Ernst Paul Brunner, wurde geboren am 8. Oktober 1903 als Sohn des Emil Ernst Brunner von Basel und von Wald (Zürich), seines Zeichens Beamter an der eidgenössischen Telephonverwaltung, und dessen Gattin Emmy geb. Schneeberger. Ich besuchte die hiesige Primarschule, darauf das Untere und schliesslich das Obere Gymnasium, woselbst ich im Frühjahr 1922 die Maturität bestand.

Das lebhafte Interesse an Naturwissenschaft und Technik, Neigungen, die schon die Phantasie des Kindes ausgefüllt hatten, wiesen der weiteren Entwicklung den Weg. Noch im gleichen Frühjahr liess ich mich an der Universität Basel als Student der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät mit der Absicht immatrikulieren, dereinst Chemiker zu werden. Das Studium, das weder durch Militärdienst, einen Auslandsaufenthalt, noch sonst durch ein wichtigeres Ereignis unterbrochen wurde, brachte nach den ersten fünf Semestern, während denen ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter gearbeitet hatte, das erste Verbandsexamen. Nach dessen Ablegung absolvierte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe den Kursus der organischen Chemie, der im Januar 1926 mit dem zweiten Verbandsexamen schloss. Vom Sommersemester 1923 bis zum Sommersemester 1924, einschliesslich der darauffolgenden Ferien, war ich als Vorlesungsassistent von Herrn Prof. Fichter tätig; die übrigen Sommerferien waren zum Teil mit Arbeiten in technischen Betrieben ausgefüllt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter im Februar 1926 begonnen und im November 1928 beendigt. Für das Sommersemester 1926 bestimmte mich Herr Prof. Fichter in freundlichster Weise zu seinem Privatassistenten; die darauffolgende Zeit bis zum 31. Dezember 1928 bekleidete ich die Stelle eines Unterrichtsassistenten an der anorganischen Abteilung des Instituts.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, P. Häberlin, A. Hagenbach, J. Handschin, K. Joel, W. Merian, H. Mohrmann, K. Nef, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt. Insbesondere aber gelte dieser Dank meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Fichter, für seine zahllosen Anregungen zu vorliegender Arbeit und für das persönliche Wohlwollen, das er mir stets erwiesen hat.